



República Federativa do Brasil
Ministério da Indústria, Comércio Exterior
e Serviços
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) PI 0819624-9 B1

(22) Data do Depósito: 19/11/2008

(45) Data de Concessão: 12/12/2017



(54) Título: "PROCESSO PARA DAR PARTIDA EM UM PROCESSO DE HIDROTRATAMENTO UTILIZANDO UM CATALISADOR METÁLICO A GRANEL"

(51) Int.Cl.: C10G 49/24; C10G 45/08; B01J 37/03

(30) Prioridade Unionista: 19/11/2007 EP 07120959.7

(73) Titular(es): SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ B.V.

(72) Inventor(es): LÁSZLO DOMOKOS; HERMANUS JONGKIND; PIETER VAN DER LAAN;
MARCELLO STEFANO RIGUTTO

"PROCESSO PARA DAR PARTIDA EM UM PROCESSO DE HIDROTRATAMENTO UTILIZANDO UM CATALISADOR METÁLICO A GRANEL"

Campo da Invenção

[001] A presente invenção está relacionada a um método para dar partida um processo catalítico.

Fundamentos da Invenção

[002] As reações de hidroprocessamento ou hidrotratamento envolvem a aplicação de hidrogênio a um substrato, geralmente sob condições de temperatura e pressão elevadas, na presença de um catalisador, com o objetivo de provocar uma alteração física ou química no substrato. A maioria de tais reações de hidroprocessamento ocorre em operações de refino, onde a matéria-prima é um hidrocarboneto.

[003] Catalisadores convencionais de hidroprocessamento estão geralmente na forma de um portador constituído de um material óxido refratário por sobre o qual o material os metais de hidrogenação são depositados, a escolha e a quantidade de cada componente sendo determinada pelo uso final. Materiais óxido refratários usuais na arte são as formas amorfas ou cristalinas de alumina, sílica e combinações desses (embora para algumas aplicações, materiais tais como titânia podem ser usados). Estes materiais óxidos podem ter alguma atividade catalítica intrínseca, mas muitas vezes apenas fornecem o suporte por sobre os quais os compostos metais ativos são mantidos. Os metais são geralmente de base ou metais nobres do Grupo VIII e Grupo VIB da Tabela Periódica que são depositados em forma de óxidos durante a fabricação, no caso dos metais de base, os óxidos são sulfetados antes para fins de sua utilização para melhorar suas atividades.

[004] Formas alternativas de catalisadores têm sido propostas para utilização no hidroprocessamento de, por exemplo, correntes de refinarias. Um desses grupos de catalisadores é denominado "catalisadores metálicos em escala industrial". Esses catalisadores são formados principalmente a partir de compostos de metal, geralmente através de técnicas de co-precipitação, e não têm necessidade de um portador ou suporte de catalisador; ver, por exemplo, WO 00/42119 e Patente U.S. No. 6.162.350, Ambas as publicações divulgam catalisadores metálicos em escala industrial compreendendo metais do Grupo VIII e do Grupo

Vlb. A Patente U.S. No. 6.162.3506 revela que tais catalisadores podem conter um ou mais de cada tipo de metal, e exemplos mostram catalisadores metálicos em escala industrial NiMo, NiW e o mais preferido NiMoW.

[005] A preparação de tais partículas de catalisador trimetálico a granel compreendendo pelo menos um metal pelo menos parcialmente na forma em estado sólido, é também descrita em WO 00/41810,

[006] Também, catalisadores e processos de produção de catalisadores tipo metálico a granel para a sua produção são descritos em WO 2004/073859. Os catalisadores, denominados 'catalisadores de óxido metálico a granel', revelados nesse documento contém um material óxido refratário que não é utilizado como suporte do catalisador. Por exemplo, as composições de catalisadores descritas em WO 2004/073859 têm a forma $(X)_b(M)_c(Z)_d(O)_e$, em que X representa pelo menos um metal não nobre do Grupo VIII; M representa um metal não nobre do Grupo Vlb; Z representa um ou mais elementos selecionados de alumínio, silício, magnésio, titânio, zircônio, boro e zinco, um de b e c é um número inteiro, e d e e, bem como os outros de b e c são cada um, um número maior que 0 tal que a relação molar de b:c está na faixa de a partir de 0,5:1 a 5:1, a relação molar de d:c está na faixa de a partir de 0,2:1 a 50:1, e a relação molar e:c está na faixa de a partir de 1:1 a 50:1.

[007] Outros exemplos de composições catalisadoras relacionadas incluem uma composição catalisadora não suportada que compreende um ou mais metais do Grupo Vlb, um ou mais metais do Grupo VIII, e um material óxido refratário que compreende 50% em peso ou mais de titânia, em base de óxido, tal como descrito em WO 2004 / 073.854, e uma composição catalisadora óxido metálico a granel que compreende um ou mais metais do Grupo Vlb, um ou mais não-metais nobres do grupo VIII, um ou mais zeólitos e, opcionalmente, um material óxido refratário, tal como indicado em WO 2006/027359.

[008] A seguir, para facilitar a compreensão, o termo 'catalisador metálico a granel' será usado para se referir a qualquer metal a granel ou catalisador óxido metálico a granel.

[009] A fim de serem utilizados como catalisadores, a maioria dos catalisadores de hidrotratamento, incluindo catalisadores metálicos a granel, precisam ser convertidos à sua forma sulfídica, ou sulfeto (isto é, sulfetada). Essa ativação pode ser realizada como parte

da partida dos processos reacionais que utilizam esses catalisadores. Uma tal partida pode ser realizada durante o contato do catalisador com a alimentação full-range que é para ser tratada pelo catalisador.

[0010] Todavia, o uso de uma alimentação full-range durante a partida é usualmente inferior ao ideal. Por exemplo, se o catalisador de hidrotratamento é parte de um leito catalisador contendo mais de um tipo de catalisador, a partida do processo com o catalisador de hidrotratamento em contato com a alimentação full-range pode levar a outros catalisadores no leito catalisador serem envenenados pelos contaminantes (por exemplo, espécies contendo enxofre, nitrogênio e oxigênio) que não tenham sido removidos pelo catalisador de hidrotratamento não ativado ou parcialmente ativado.

[0011] Além disso, se o fluxo de produto hidrocarboneto, tendo passado através do leito catalisador, for coletado sem a separação ou remoção da fração que passou sobre o catalisador de hidrotratamento antes ser suficientemente sulfurada, então isso pode levar a que contaminantes indesejáveis estejam presentes no referido fluxo de produto hidrocarboneto.

[0012] Assim, é vantajoso dar partida no processo de reação utilizando o catalisador com uma alimentação que contenha poucos contaminantes (por exemplo, espécies contendo enxofre, nitrogênio e oxigênio) do que uma alimentação em bruto.

[0013] Sabe-se na arte que, ao usar uma alimentação contendo menos contaminantes, pode ser necessário acrescentar espécies contendo enxofre a matéria-prima durante a partida a fim de garantir que enxofre suficiente esteja presente para permitir a sulfetação bem-sucedida do catalisador.

[0014] Foi descoberto pelos presentes inventores que, mesmo após a adição de espécies contendo enxofre, uma vez que os catalisadores metálicos a granel tenham sido contatados com as matérias-primas de hidrocarboneto contendo baixos níveis de contaminantes durante a partida ou sulfetação, é observada uma perda de performance. Essa observada perda, por exemplo, da atividade de hidrodessulfurização, não pode ser restabelecida pela troca por uma alimentação full-range, ou outras correntes de destilados mais pesados, após os procedimentos de partida serem completados.

[0015] Seria vantajoso fornecer um processo de partida, usando matérias-primas de hidrocarboneto contendo baixos níveis de contaminantes, em que uma tal perda de performance não ocorresse.

Sumário da Invenção

[0016] A presente invenção refere-se a um processo para dar partida a um processo de hidrotratamento de um catalisador metálico a granel, o referido processo compreendendo as etapas de:

- i) fornecer uma corrente de alimentação de hidrocarbonetos contendo menos de 100 ppm em peso de espécies contendo nitrogênio;
- ii) adicionar um composto contendo nitrogênio à referida corrente de alimentação de hidrocarboneto; e
- iii) contatar a corrente de alimentação resultante com o catalisador metálico a granel na presença de hidrogênio e de uma espécie que contém enxofre.

[0017] A presente invenção ainda se refere a um processo de hidrotratamento de uma matéria-prima de hidrocarboneto, o referido processo compreendendo as etapas de:

- i) fornecer uma corrente de alimentação de hidrocarbonetos contendo menos de 100 ppm em peso de espécies contendo nitrogênio;
- ii) adicionar um composto contendo nitrogênio a referida corrente de alimentação de hidrocarbonetos;
- iii) contatar a corrente de alimentação resultante com um catalisador metálico a granel na presença de hidrogênio e de uma espécie que contém enxofre; e
- iv), em seguida, contatar o catalisador metálico a granel resultante com a matéria-prima de hidrocarboneto na presença de hidrogênio.

Breve Descrição dos Desenhos

[0018] A Figura 1 mostra padrões de difração de raios X dos catalisadores esgotados usados nos Exemplos 4, 8 e 9.

Descrição Detalhada da Invenção

[0019] Durante as operações de partida, ou de sulfetação, de um processo de hidrotratamento utilizando um catalisador metálico a granel, uma perda significativa no de-

sempenho pode ocorrer quando a referida partida tem lugar utilizando uma corrente de alimentação de hidrocarbonetos contendo baixos níveis de contaminantes, mesmo quando espécies contendo enxofre tenham sido adicionadas à referida corrente de alimentação. Foi surpreendentemente descoberto que uma tal perda na performance em comparação a um processo no qual o catalisador metálico a granel é iniciado em contato com uma faixa completa de gasóleo, pode ser evitada mediante adição de um composto contendo nitrogênio na corrente de alimentação.

[0020] Os termos 'hidroprocessamento' e 'hidrotratamento' são usados aqui para cobrir uma faixa dos processos de hidrotratamento onde a alimentação de hidrocarboneto é colocada em contato com hidrogênio, a fim de modificar as suas principais propriedades físicas e químicas. Isso inclui hidrogenodessulfurização (HDS) e hidrodesnitrogenação (HDN). No contexto do processamento em refinarias, um número de termos pode ser usado para se referir a processos que requerem atividade HDS e HDN de alguma forma. Estas condições incluem hidrotratamento, hidroacabamento, hidrofinação e hidro-refinação. O processo da presente invenção, por conseguinte, encontra uso em todas essas reações hidroprocessamento. Outros processos de hidrogenação, como a remoção de compostos contendo oxigênio e hidrogenação de aromáticos (também conhecidos na arte como hidrodessaromatização) também são adequados processos de hidrotratamento de acordo com a presente invenção.

[0021] As matérias-primas de hidrocarboneto que são submetidas a processos de hidrotratamento incluem qualquer óleo cru ou óleo de petróleo ou fração desses. As matérias-primas podem estar anteriormente não tratadas ou terem sido submetidas a tratamento tal como fracionamento, por exemplo, destilação atmosférica, ou destilação em vácuo, craqueamento, por exemplo, craqueamento catalítico, craqueamento térmico, ou hidrocraqueamento, ou qualquer outro tratamento de hidroprocessamento. Exemplos de tais matérias-primas de hidrocarboneto incluem gasóleos leves e pesados cataliticamente craqueados, gasóleo hidrotratado, destilado leve de vaporização instantânea (flash), óleo cíclico leve, gasóleo de vácuo, gasóleo leve, gasóleo de destilação direta, gasóleo de coque, gasóleo sintético, e misturas de qualquer dois ou mais desses. Outras matérias-primas possíveis

incluem óleos desasfaltados, ceras, produzidas a partir do processo de síntese de Fischer-Tropsh, resíduos de cadeia longa ou curta, e crus de síntese, opcionalmente originários de areias betuminosas, óleos de xisto, resíduos de processos de melhoramento e biomassa.

[0022] Tais matérias-primas podem ter um teor de nitrogênio de até 10,000 ppm em peso (partes por milhão em peso), por exemplo, até 2000 ppm em peso, e um teor de enxofre de até 6% em peso. Normalmente, os teores de nitrogênio estão na faixa de 5 a 5000 ppm em peso, mais adequadamente na faixa de 5-1500 ou 500, por exemplo, 5-200, ppm em peso e teores de enxofre estão na faixa de 0,01-5% em peso. Os compostos de nitrogênio e enxofre são geralmente sob a forma de compostos simples e complexos de nitrogênio orgânico e de enxofre.

[0023] A corrente de alimentação de hidrocarboneto contendo menos de 100 ppm em peso de espécies contendo nitrogênio (com base no peso total da corrente de alimentação), usada para iniciar o processo de hidrotratamento de acordo com a presente invenção é, em seu sentido mais amplo, qualquer corrente de alimentação de hidrocarbonetos adequados que, quando usada no início de um processo de hidrotratamento, provoca uma redução na atividade de um catalisador metálico a granel em comparação com quando o referido catalisador é iniciado com uma alimentação full-range. Tais correntes de alimentação incluem alimentação (por exemplo, alimentação full-range) que tenham sido tratadas em um processo, tal como hidrodessnitrogenação, o que reduz a quantidade de espécies contendo nitrogênio aos níveis exigidos. Alternativamente, a corrente de alimentação contendo menos que 100 ppm em peso de espécies contendo nitrogênio pode ser uma alimentação natural ou sintética que contenha um tal nível de espécies contendo nitrogênio sem ter experimentado qualquer tratamento específico para reduzir os níveis de nitrogênio.

[0024] Adequadas correntes de alimentação de hidrocarbonetos incluem correntes tais como de gasóleo leve e correntes de gasóleo já submetidas à hidrotratamento que possuam menos de 100 ppm em peso de compostos contendo nitrogênio.

[0025] Como usado aqui "alimentação full-range" se refere a uma corrente de alimentação contendo correntes de gasóleo leves, médios e pesados provenientes de destilador de cru atmosférico. Uma tal corrente de alimentação pode também conter corte de gasó-

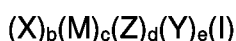
leo em vácuo proveniente de um destilador de cru em vácuo.

[0026] Catalisadores metálicos a granel usados na presente invenção são composições contendo uma alta quantidade de metais do Grupo VIII e metais do Grupo VIB e, opcionalmente, uma quantidade limitada de óxido refratário inerte, por exemplo, sílica, alumina, magnésia, titânia, zircônia, boro, ou óxido de zinco, ou misturas destes mencionados.

[0027] Pelo termo 'catalisador metálico a granel' é para ser entendido que a composição não está na forma convencional que possui um suporte catalisador modelado que é em seguida carregado com metais por meio de impregnação ou deposição, mas é uma com a qual os metais e, opcionalmente, material óxido refratário são combinados juntos quando a composição é formada antes de qualquer etapa de modelagem. Diferentemente dos catalisadores suportados, nessa composição de catalisador metálico a granel, qualquer material óxido refratário presente não é mais um material distinto em separado dentro da composição.

[0028] Nesse ponto é feita referência à Tabela Periódica dos elementos que aparece na capa do Manual do CRC de Química e Física ('The Rubber Handbook'), edição de 66 e usando a notação versão CAS.

[0029] Adequadas composições de catalisador metálico a granel são de fórmula geral (I):



[0030] O metal X é de preferência um metal do Grupo VIII, sendo convenientemente um ou dois metais não-nobres selecionados a partir de níquel, cobalto e ferro. De preferência, X é selecionado a partir de um ou dois metais do grupo VI e, mais preferivelmente um ou dois metais não-nobres selecionados a partir de cromo, molibdênio e tungstênio. Ainda mais, de preferência, X é selecionado a partir de molibdênio tungstênio, e uma combinação dos dois. O metal mais preferido representado por X é dependente da temperatura prevista para a utilização final do catalisador. Em aplicações onde a utilização final está em uma temperatura de reator abaixo de 380 °C, ele é preferivelmente molibdênio, e onde a temperatura final de uso é de 380 °C ou acima, ele é preferivelmente tungstênio ou uma mistura de molibdênio e tungstênio.

[0031] O elemento Y pode ser um ou mais elementos selecionados a partir de O ou S. Se presente, o elemento representado por Z juntamente com o componente oxigênio como elemento para Y forma um óxido inorgânico refratário. O elemento de Z pode ser um ou mais elementos selecionados de alumínio, silício, magnésio, titânio, zircônio, boro e zinco. De preferência, Z representa um ou mais elementos selecionados de alumínio, silício, titânio e zinco. Muito preferivelmente Z representa o silício como o predominante, especialmente o único elemento. Em outra modalidade muito preferivelmente Z representa titânio como o predominante, especialmente o único elemento. Nesse caso, como elementos opcionais adicionais Z, alumínio e sílica são os mais preferidos. Pequenas quantidades adicionais (na faixa de 1-3% em peso) de óxido de zinco no material refratário ZO pode ser vantajoso para aumentar a área de superfície das composições catalisadoras.

[0032] Os números b, c, d, e representam valores relativos da relação molar que são estimados tendo um componente como um padrão ou referência. Aqui um de b e c, deve ser tomado como referência e designado como o inteiro 1. Os outros valores são, então, estabelecidos como valores relativos, com base em um dos metais X e M em uma base óxido.

[0033] Preferencialmente c é o número inteiro 1, e a relação b:c está na faixa de 0,75:1 a 3:1, mais preferivelmente de 0,8:1 a 2,5:1, especialmente de 1:1; a relação d:c está na faixa 0:1 a 20:1, mais de preferência de 0,5:1 a 20:1, mais preferencialmente de 0,75:1 a 10:1, especialmente de 0,8:1 a 5:1, e a relação e:c está na faixa de 1:1 a 50:1, mais preferivelmente de 4:1 a 20:1, especialmente de 5:1 a 10:1.

[0034] Dependendo do método de preparação que é seguido para preparar a composição de catalisador para uso no processo da presente invenção, pode haver amônia residual, espécies orgânicas e / ou espécies de água presentes; seguindo diferentes métodos, diferentes quantidades, bem como diferentes tipos de espécies podem estar presentes. Em relação à água, as condições atmosféricas também podem afetar a quantidade presente na composição do catalisador.

[0035] Portanto, para garantir que a definição da composição do catalisador não seja distorcida pela atmosfera ou condições de preparação, a definição aqui utilizada, tanto

numa base elementária e em base da quantidade percentual com base percentagem, é dada em uma base óxido.

[0036] Preferencialmente a quantidade de metal (s) X está na faixa de 15-35% em peso, calculado como se o metal (s) estivesse em sua forma óxido e com base no peso total do catalisador, porém mais preferivelmente está na faixa de 25 a 35%p, e especialmente de 25 a 33%p. O metal M está adequadamente presente na maior quantidade dos dois tipos de metal; preferivelmente, o metal M está presente numa quantidade na faixa de 40 a 75%p calculado como se o metal estivesse na forma óxido e com base no peso total do catalisador, mais preferivelmente de 45 a 60%p, e especialmente de 50 a 55%p. Se o equilíbrio do catalisador, numa base óxido, é composto de um material óxido refratário, o referido material óxido refratário estará adequadamente presente numa quantidade na faixa a partir de 5, de preferência a partir de 10, mais preferivelmente a partir de 15, a 40%p, preferivelmente a 30%, mais preferivelmente a 25%, especialmente a 20%. Composições preferidas contêm de 10 a 30%p, mais preferivelmente de 15 a 25% em peso e, especialmente, substancialmente de 20% em peso.

[0037] Em uma composição de catalisador para uso na invenção, as espécies residuais de, por exemplo, orgânicos, amônia e/ou água, podem estar na faixa de 0 a 10% em peso, e muito comumente de 5 a 8% em peso, com base no catalisador total. A presença e a quantidade desses componentes podem ser determinadas por técnicas de análise padrão.

[0038] Os catalisadores metálicos a granel para uso no processo da presente invenção podem ser preparados através de qualquer método adequado conhecido na arte. Tais processos incluem aqueles descritos em WO 00/42119, Patente U.S. No. 6162350, WO 00/41810, WO 2004/073859, 2004/073854 e WO 2006/027359.

[0039] Preferivelmente, o composto contendo nitrogênio usado no método da presente invenção é selecionado do grupo consistindo de aminas (incluindo aminas polifuncionais), piridinas e seus derivados, compostos quaternários de amônio, outros heteroaromáticos N (como pirróis, indóis, carbazóis, imidazóis, pirazóis, oxazóis, e heteroaromáticos S,N), amidas, nitrilas e agentes complexantes contendo N (como o EDTA, NTA, EGTA e DPTA). Mais preferivelmente, o composto contendo nitrogênio é selecionado a partir de aminas (in-

cluindo aminas polifuncionais), piridinas e seus derivados e compostos quaternários de amônio. Ainda mais preferivelmente, o composto contendo nitrogênio é uma amina. Muito preferivelmente o composto contendo nitrogênio é uma amina C4 a C20.

[0040] O composto contendo nitrogênio é adicionado à corrente de alimentação de hidrocarbonetos contendo menos de 100 ppm em peso de espécies contendo nitrogênio em uma quantidade tal que a corrente de alimentação de hidrocarbonetos resultantes contenha mais de 100 ppm em peso, de preferência pelo menos 150 ppm em peso, mais preferivelmente pelo menos 200 ppm em peso, ainda mais, de preferência pelo menos 500 ppm em peso, mais preferivelmente pelo menos 1000 ppm em peso de espécies contendo nitrogênio (com base no peso total da corrente de alimentação).

[0041] 'Sem perdas significativas de performance' como aqui referido, se refere ao catalisador metálico a granel, depois da partida que não tenha mais de 10% de rebaixamento na atividade de hidrodessulfurização que o mesmo catalisador, tendo sido submetido a um processo de partida em contato com uma alimentação full-range. Preferencialmente, a redução na atividade é inferior a 8%, mais preferivelmente de menos de 5%, mais preferivelmente de menos de 2%. Será notado por aqueles usualmente versados na técnica que uma perda de 0% na atividade, isto é, uma atividade idêntica, ou ainda um aumento na atividade é aceitável para o método da presente invenção.

[0042] O processo da presente invenção pode ser realizado com as composições de catalisador metálico a granel aplicadas em qualquer tipo de reator, preferivelmente em um reator de leito fixo. Se necessário, dois ou mais reatores contendo o catalisador pode ser usado em série.

[0043] As composições de catalisador metálico a granel podem ser aplicadas em configurações de leito único ou em configurações de leitos empilhados, onde as composições são carregadas juntamente com as camadas de outros catalisadores de tratamento para dentro de um ou de uma série de reatores em ordem consecutiva. Um tal outro catalisador pode ser, por exemplo, um adicional catalisador de hidroprocessamento ou um catalisador de hidrocraqueamento.

[0044] O processo da invenção pode ser executado com o fluxo de gás de hidrogê-

nio sendo aplicado ou na forma co-corrente ou em contracorrente relativamente a corrente da matéria-prima.

[0045] Durante a operação de partida de processo de reação, o catalisador é, numa primeira etapa opcional, secado por aquecimento a uma temperatura na faixa de 100 a 150 °C ao ar. O catalisador é, então, contatado com a corrente de alimentação de hidrocarbonetos antes da pressão parcial de hidrogênio ser elevada até uma pressão adequada para a sulfetação do catalisador. Preferivelmente, a pressão parcial de hidrogênio é elevada até uma pressão na faixa de 0,2 a 1 MPa (2 a 10 bar), mais preferivelmente na faixa de a partir de 0,3 a 0,8 MPa (3 a 80 bar), mais preferivelmente na faixa de 0,4 a 8 MPa (4 a 80 bar).

[0046] Um programa de temperatura é então aplicado ao catalisador, a fim de aumentar a temperatura até a temperatura de reação necessária. Tal programa de temperatura pode incluir uma ou mais fases de aumento da temperatura e, durante cada fase, a temperatura pode ser aumentada a uma taxa na faixa de 1 a 50 °C / hora, de preferência na faixa de 10 a 40 °C / hora, mais preferivelmente na faixa de 15 a 30 °C / hora. Se mais de uma fase de aumento de temperatura é utilizada, as fases podem ser separadas por um período durante o qual não é aplicado nenhum outro aumento de temperatura. Alternativamente, as fases podem ser operadas uma imediatamente após a outra.

[0047] Uma vez a partida esteja completada, o processo de hidrotratamento da invenção é operado sob condições de elevadas temperatura e pressão as quais são convencionais para a pertinente reação de hidroprocessamento pretendida. Geralmente, as adequadas temperaturas de reação estão na faixa de 200 a 500 °C, preferivelmente de 200 a 450 °C, e especialmente de 300 a 400 °C. As pressões totais adequadas de reator se situam na faixa de 1,0 a 20 MPa.

[0048] Típicas pressões parciais de hidrogênio (na saída do reator) estão na faixa de 0,1 a 2 MPa (1 a 20 bar), e de preferência de 5,0 a 15,0 MPa (50 a 150 bar) pressões nas quais as composições de e para uso na presente invenção foram descobertas possuírem uma atividade particularmente aprimorada comparada com os catalisadores convencionais.

[0049] A taxa de fluxo de gás hidrogênio no reator é mais adequada na faixa de 10

a 2.000 NL / kg de alimentação líquida, por exemplo, 100 kg de / 1000 NL, mais adequadamente de 150 kg a 500 NL/kg.

[0050] Uma típica velocidade espacial horária líquida está na faixa de 0,05 a 10 kg de matéria-prima por litro de catalisador por hora (kg /L/ h), adequadamente de 0,1 a 10, preferivelmente a 5, mais preferivelmente de 0,5 a 5 kg/L/h.

[0051] Durante o processo para a partida, outros aditivos além dos compostos contendo nitrogênio podem ser acrescentados à corrente de alimentação de hidrocarboneto. Especificamente, um composto que contém enxofre pode ser adicionado a fim de assegurar a presença de uma quantidade adequada de enxofre em contato com o catalisador metálico a granel para eficiente sulfetação. Normalmente, uma quantidade adequada de enxofre em contato com o catalisador metálico a granel é de pelo menos 1% em peso, de preferência, de pelo menos, 1,5%p, com base no peso total da alimentação. De modo adequado, a quantidade de enxofre em contato com o catalisador metálico a granel é de não mais de 10% em peso preferivelmente de não mais de 8%p, com base no peso total da alimentação.

[0052] A presente invenção será agora ilustrada por meio dos exemplos não limitantes apresentados a seguir.

Exemplo 1 - Catalisador

[0053] Um catalisador metálico a granel foi preparado mediante adequado contato de sais de níquel e molibdênio repolpados em água a 80 °C com amônia e Sipernat 50 (Sipernat é uma marca). Após tempo de digestão de 30 minutos, a suspensão foi secada por aspersão. O pó obtido foi extrusado na forma trilobal. Os extrusados verdes assim obtidos foram secados a 120 °C por 1 hora, e calcinados a 300 °C por mais uma hora.

[0054] A estrutura elementar do sólido obtido nesse exemplo foi $(\text{Ni})_{1,0}(\text{Mo})_{1,0}(\text{Si})_{0,9}(\text{O})_{5,8}$ com uma composição nominal de catalisador de Ni-Mo-SiO₂ (27%p, 53%p, 20%p com base em óxido, referido ao % em peso de NiO, MoO₃ e SiO₂ na amostra).

[0055] Em todos os exemplos a seguir, a menos que de outro modo estabelecido, o gasóleo de destilação direta usado foi uma mistura de gasóleos arábicos pesados e leves, proveniente de uma corrente de refinaria com as características apresentadas na Tabela 1:

Tabela 1 - Gasóleo de Destilação Direta

Densidade a 20/4 °C	g/mL	0,8567
Teor de carbono	% em peso	85,34
Teor de hidrogênio	% em peso	13,02
Teor de enxofre	% em peso	1,62
Teor total de nitrogênio	ppm em peso	152

Carregamento

[0056] Em cada exemplo, o catalisador preparado no Exemplo 1 foi secado a 200 °C por 15 minutos a fim de eliminar frações fracamente ligadas. O catalisador foi então diluído com SiC para assegurar o apropriado tamponamento do fluxo a 99,5% de conversão sob condições de hidrotratamento e colocado dentro de um reator de planta piloto.

Exemplo 2 - (Comparativo)

Partida

[0057] Após o carregamento, o catalisador foi molhado mediante seu contato com gasóleo de destilação direta numa velocidade espacial volumétrica suficientemente alta, até que o equilíbrio da alimentação de umectação fosse observado. Após a entrada em equilíbrio, a velocidade espacial volumétrica foi ajustada para 1,5 h⁻¹ e gás H₂ e H₂S foram alimentados para dentro do reator. A relação de gás hidrogênio relativamente à alimentação foi ajustada para 200 NL/kg, embora a pressão fosse aumentada para pressão parcial de hidrogênio de 4 MPa (40 bar). A relação H₂S gás relativamente à alimentação foi ajustada a 3 NL/kg.

[0058] O seguinte programa de temperatura foi aplicado para a completa conversão do precursor de caráter oxidante relativamente à forma sulfurada cataliticamente ativa. A temperatura foi aumentada desde a temperatura ambiente até 130 °C numa taxa de subida de 20 °C/hora. Após 10 horas de tempo de residência, a temperatura foi aumentada ainda mais para 280 °C na mesma taxa de subida. Após mais 10 horas de tempo de residência, a temperatura foi aumentada até a temperatura reacional de 345 °C. Uma vez atingida essa temperatura, o fluxo de H₂S foi desligado, mas o fluxo de hidrogênio foi mantido.

Realização de Testes da Atividade

[0059] A atividade catalítica foi determinada utilizando o gasóleo de destilação dire-

ta a 345 °C, com pressão parcial de hidrogênio de 5,5 MPa (55 bar) e uma LHSV de 1,5 h⁻¹. Amostras do produto foram tomadas a cada 24 horas. A extração on-line foi usada para eliminar a maior parte do H₂S dissolvido. A extração off-line foi usada para eliminar a maior parte do H₂S dissolvido. A extração off-line completou o procedimento de eliminação de H₂S antes da análise realizada por XPS.

Exemplo 3 (Comparativo)

Partida

[0060] Após o carregamento do catalisador, H₂ foi alimentado no reator e a pressão foi ajustada a uma pressão parcial de hidrogênio de 4 MPa (40 bar). A alimentação de gasóleo de destilação direta não foi introduzida imediatamente ao reator. A temperatura foi elevada para 135 °C. Após tempo de residência de 2 horas, o gasóleo de destilação direta foi introduzido em 135 °C e numa velocidade espacial volumétrica suficientemente alta para assegurar a adequada umectação. Quando do equilíbrio, a velocidade espacial volumétrica foi ajustada para 1,5 h⁻¹. A relação de gás hidrogênio relativamente à alimentação foi ajustada para 200 NL/kg. A temperatura foi mantida a 135 °C. Após um tempo total não maior que 5 horas a 135 °C, a temperatura foi novamente aumentada para 280 °C numa taxa de subida de 30 °C/h. Após um tempo de residência de 10 horas, a temperatura foi novamente aumentada para a temperatura de reação de 345 °C. Não foi admitido H₂S no reator durante o transcurso do processo de partida.

Realização de Testes de Atividade

[0061] As condições de reação e a alimentação utilizada para avaliar a atividade catalítica foram idênticas àsquelas usadas no Exemplo 2.

Exemplo 4 (Comparativo)

Partida

[0062] Após o carregamento do catalisador, um processo de partida de acordo com o Exemplo 3 foi aplicado com as seguintes diferenças. Após o carregamento, a pressão foi ajustada para pressão parcial de hidrogênio de 5,5 MPa (55 bar). Como uma compensação para a maior pressão parcial de hidrogênio, uma quantidade suplementar de enxofre, sob a forma de Sulfrzol (Sulfrzol é uma marca), foi adicionada ao gasóleo de destilação direta an-

tes dele ser contatado com o catalisador. Esta adição resultou em um aumento de 1.5%p de equivalente enxofre no conteúdo total de enxofre.

Realização de Testes de Atividade

[0063] As condições de reação e a alimentação utilizada para avaliar a atividade catalítica foram idênticas àsquelas utilizadas no Exemplo 2.

Exemplo 5 (Comparativo)

Partida

[0064] Após o carregamento do catalisador, um processo de partida, conforme descrito no Exemplo 2 foi aplicado, com as seguintes diferenças. Em vez de usar gasóleo de destilação direta para o processo de partida, foi usado o gasóleo de destilação direta que já tinha sido submetido a hidrotratamento. Essa alimentação tinha as propriedades apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2 - Gasóleo Hidrotratado

Teor de enxofre	%p	<50
Teor total de nitrogênio	ppm em peso	<1

[0065] A fim de compensar a menor quantidade de enxofre presente na matéria-prima, uma quantidade adicional de enxofre foi adicionada, sob a forma de Sulfrzol (Sulfrzol é uma marca), a fim de aumentar o teor de enxofre para 1,5%p.

Realização de Testes de Atividade

[0066] Após o término do processo de partida, a alimentação foi ligada ao gasóleo de destilação direta. As condições de reação e a alimentação utilizadas para avaliar a atividade catalítica foram idênticas àsquelas usadas no Exemplo 2.

Exemplo 6 (Comparativo)

Partida

[0067] Após o carregamento, o processo de partida, tal como descrito no Exemplo 5 foi aplicado, exceto que Sulfrzol (Sulfrzol é uma marca), foi adicionado ao gasóleo de destilação direta que já havia sido submetido a hidrotratamento, para compensar a falta de enxofre disponível para a realização da sulfetação durante o procedimento, numa quantidade resultante em 0,5%p de enxofre acrescentado.

Realização de Testes de Atividade

[0068] As condições de reação e a alimentação usada para avaliar a atividade catalítica foram idênticas àsquelas utilizadas no Exemplo 2.

Exemplo 7 (Comparativo)Partida

[0069] Após o carregamento do catalisador, um processo de partida, conforme descrito no Exemplo 5 foi aplicado, exceto que não foi admitido gás H₂S no catalisador durante o processo de partida.

Realização de Testes de Atividade

[0070] As condições de reação utilizadas para avaliar a atividade catalítica foram idênticas àsquelas utilizadas no Exemplo 2.

Exemplo 8Partida

[0071] Após o carregamento do catalisador, um processo de partida, conforme descrito no Exemplo 4 foi aplicado, com as seguintes diferenças. Em vez de usar gasóleo de destilação direta para o processo de partida, foi usado o gasóleo de destilação direta que já havia sido submetido a hidrotratamento. Esta alimentação tinha a propriedades apresentadas na Tabela 2.

[0072] Essa alimentação foi dopada com quantidade suficiente de Sulfrzol (Sulfrzol é uma marca) para garantir um adicional de 1,5% em peso de enxofre presente na matéria-prima (como no Exemplo 4) e foi também dopado com decilamina até o nível de 1800 ppm em peso.

Realização de Testes de Atividade

[0073] As condições de reação utilizadas para avaliar a atividade catalítica foram idênticas àsquelas utilizadas no Exemplo 2.

Exemplo 9 (Comparativo)Partida

[0074] Após o carregamento do catalisador, um processo de partida, conforme descrito no Exemplo 4 foi aplicado, com as seguintes diferenças. Em vez de usar gasóleo de

destilação direta para o processo de partida, gasóleo leve proveniente do Oriente Médio foi utilizado. Essa alimentação tinha as propriedades mostradas na Tabela 3.

Tabela 3 - Gasóleo Leve

Densidade a 20/4 °C	g/mL	0,8391
Teor de carbono	%p	85,41
Teor de hidrogênio	%p	13,42
Teor de enxofre	%p	1,21
Teor total de nitrogênio	ppm em peso	72

[0075] Sulfrzol (Sulfrzol é uma marca comercial) foi adicionado à alimentação para garantir um adicional de 1,5% em peso de enxofre presente durante todo o período de partida.

Realização de Testes de Atividade

[0076] As condições de reação e de alimentação usadas para avaliar a atividade catalítica foram idênticas àsquelas usadas no Exemplo 2.

Exemplo 10

[0077] A atividade catalítica é normalmente expressa como a temperatura requerida para 10 ppm em peso de enxofre no produto de acordo com os padrões industriais, utilizando cinéticas de reações de pseudo-primeira ordem para a descrição da remoção do enxofre, e para a correção de variações menores nos parâmetros do processo.

[0078] A tabela 4 mostra a diferença de desempenho catalítico de HDS expressa em atividade volumétrica relativa calculada a partir da constante da taxa de reação de pseudo-primeira ordem da taxa de reação de HDS relativamente ao Exemplo 2. Ordem de reação e energia de ativação comumente aplicadas foram usadas para o cálculo das constantes da taxa de reação de pseudo-primeira ordem de acordo com a técnica existente. Para métodos, ver, por exemplo, Eng. Ind.. Chem. Res., 30, (1991) 2021-2058; J. Catal. , 219 (2003) 442-451; e Appl. Catal., 114 (1994) 127-139.

Tabela 4 - Atividade volumétrica relativa na HDS em Operação ULSD (Exemplo 2 é tomado como caso base para o cálculo)

Exemplo	Atividade volumétrica relativa na HDS (%)
---------	---

2	100
3	108
4	112
5	58
6	63
7	70
8	98
9	72

[0079] As constantes da taxa de reação de pseudo-primeira ordem foram obtidas em tempos relativamente curtos direto da corrente, após um período de estabilização de uma semana. O valor médio observado após o dia 5 e 7 é mostrado na Tabela 4. Toda a atividade foi medida na operação ULSD, significando que nenhuma das variações de enxofre foram abaixo de 5 ppm em peso ou acima de 60 ppm em peso na condição objetivada. Isso permitiu o pleno cumprimento com ambas as operações de ULSD e as condições ideais de tamponamento do fluxo.

[0080] É muito fácil concluir a partir da Tabela 4 que as condições de partida e o gasóleo de destilação direta aplicados no Exemplo 2, 3 e 4 são ideais para dar partida em um processo utilizando um catalisador metálico a granel especialmente adequado para operação de ULSD. A utilização de pré-umectação a quente pode também aumentar a performance observada na HDS tanto em pressões parciais médias e altas do hidrogênio presente durante a fase de partida.

[0081] No entanto, como já estabelecido acima, a aplicação de um gasóleo de destilação direta durante a partida de um tal processo é inadequada devido à contaminação do produto final e potencial de envenenamento e outros catalisadores em um leito de reator.

[0082] Fica também diretamente evidente a partir da Tabela 4 que a aplicação de uma matéria-prima já tratada como a alimentação de partida não é recomendada para a partida de um catalisador metálico a granel, na medida em que a atividade volumétrica relativa da HDS do gasóleo reduziu de 30 a 40% comparada com a mesma partida aplicada com gasóleo full-range (ver exemplos 5 a 7).

[0083] O Exemplo 8 mostra o efeito surpreendente da adição de decilamina relativamente à alimentação de partida de outro modo não favorável. Em lugar de fornecer fraca performance de HDS, a atividade no Exemplo 8 é restaurada a níveis quase que idênticos relativamente ao caso base (Exemplo 2). Assim, altos níveis de atividade são obtidos ao mesmo tempo em que a contaminação do produto desejado é evitada.

[0084] O Exemplo 9 revela que o uso de um gasóleo leve em vez de um gasóleo de destilação direta full-range durante a partida será também muito prejudicial para a performance do catalisador na HDS em modo de ULSD.

Exemplo 11

[0085] Os catalisadores esgotados provenientes dos Exemplos 4, 8 e 9 foram extraídos da planta piloto através de um procedimento especial que impediu o contato de oxigênio com a amostra de catalisador sulfídico. Ao final do teste catalítico o reator foi deixado a resfriar desde a temperatura de testes até 200 °C sob a corrente de alimentação de teste e fluxo de H₂. Em seguida, a corrente de alimentação foi interrompida e a reação foi novamente resfriada sob fluxo de H₂. Quando o reator foi resfriado o suficiente para permitir a manipulação, o reator foi retirado da unidade de teste e foi levado para a bancada, onde foi lavado com gasolina, e em seguida com nitrogênio, a fim de permitir secagem suficiente.

[0086] O catalisador esgotado foi removido do reator. As partículas de catalisador foram separadas do recheio de SiC através de peneiramento em ar. Os extrusados de catalisador recuperados foram armazenados em frascos de vidro em ar na temperatura ambiente, sem exposição à luz.

[0087] Os difratogramas de raios-X das amostras esgotadas em pó foram registrados em um difratômetro X'Pert Pro. A radiação Cu-K_α foi usada e foi detectada com um detector de arranjo linear X'Celerator sem monocromador e um filtro Ni de 20 µm no feixe difratado. Uma fenda automática de divergência garantiu irradiação de uma superfície constante da amostra. O aumento resultante com 2θ do volume medido da amostra produziu um nível crescente da base de referência devido à fluorescência. Este foi corrigido mediante primeiramente converter os difratogramas para as fendas fixas, e em seguida subtrair uma base de referência com uma granularidade de 70 e um fator de flexão de 0.

[0088] Os assim obtidos padrões de difração de raios-X dos Exemplos 4, 8 e 9 são mostrados na Figura 1. Os padrões 4 e 8 parecem idênticos, com nenhuma fase cristalina adicional ou ausente estando presente que pudesse resultar em picos adicionais no difratograma. Os picos dos padrões podem ser identificados como um reflexo típico de sulfetos de níquel e molibdênio, muitas vezes observado em materiais preparados com baixa quantidade de óxido inerte sob condições de alto teor de enxofre. O padrão da amostra esgotada do Exemplo 9 mostra picos adicionais, em comparação com os padrões de Exemplos 4 e 8. Os picos adicionais são marcados por setas na Figura 1. Esses picos correspondem à presença de adicionais materiais ordenados de faixa ampla ativos a raios-X, identificados como sub-sulfeto de níquel Ni_7S_6 .

[0089] As diferenças nos padrões de difração de raios X revelam que os catalisadores que foram usados de acordo com o processo de partida da presente invenção são os mesmos como aqueles que foram utilizados em um processo de partida em que gasóleo de destilação direta foi aplicado e que mediante adição de decilamina à alimentação de partida, a formação de uma fase adicional de sulfeto de níquel sobre o catalisador é evitada. Sem pretender estar limitado pela teoria, é sugerido que a presença da adicional fase de sulfeto de níquel está relacionada à mais baixa atividade de HDS do gasóleo observada com as amostras iniciadas em alimentação leve ou já hidrotradadas.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para dar partida em um processo de hidrotratamento utilizando um catalisador metálico a granel, o referido processo **CARACTERIZADO** por compreender as etapas de:

i) fornecer uma corrente de alimentação de hidrocarbonetos contendo menos de 100 ppm em peso de espécies contendo nitrogênio;

ii) adicionar um composto contendo nitrogênio à referida corrente de alimentação de hidrocarboneto para fornecer uma corrente de alimentação resultante contendo mais de 100 ppm em peso de espécies contendo nitrogênio (com base no peso total da corrente de alimentação); e

iii) colocar em contato a corrente de alimentação resultante com o catalisador metálico a granel na presença de hidrogênio e de uma espécie contendo enxofre;

em que o composto contendo nitrogênio é selecionado do grupo que consiste em aminas polifuncionais, piridinas e seus derivados, compostos de amônio quaternários, decilamina, pirróis, indóis, carbazóis, imidazóis, pirazóis, oxazóis, heteroaromáticos S,N, amidas, nitrilas e EDTA, NTA, EGTA e DPTA; e

em que o catalisador metálico a granel é uma composição da fórmula geral (I):



em que X é pelo menos um metal do Grupo VIII, selecionado a partir do grupo consistindo em Ni, Co e Fe;

M é um metal do grupo VIb, selecionado a partir do grupo consistindo em Cr, Mo e W;

Y é oxigênio; e

Z é selecionado a partir do grupo de elementos consistindo em Al, Si, Mg, Ti, Zr, B, e Zn;

em que Z junto com o componente oxigênio como elemento para Y, forma um óxido inorgânico refratário; e

em que b, c, d e e representam valores relativos de proporção molar.

2. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato da cor-

rente de alimentação de hidrocarbonetos contendo menos de 100 ppm em peso de espécies contendo nitrogênio ser uma corrente de alimentação que já foi tratada em um processo que reduz a quantidade de nitrogênio nela contida.

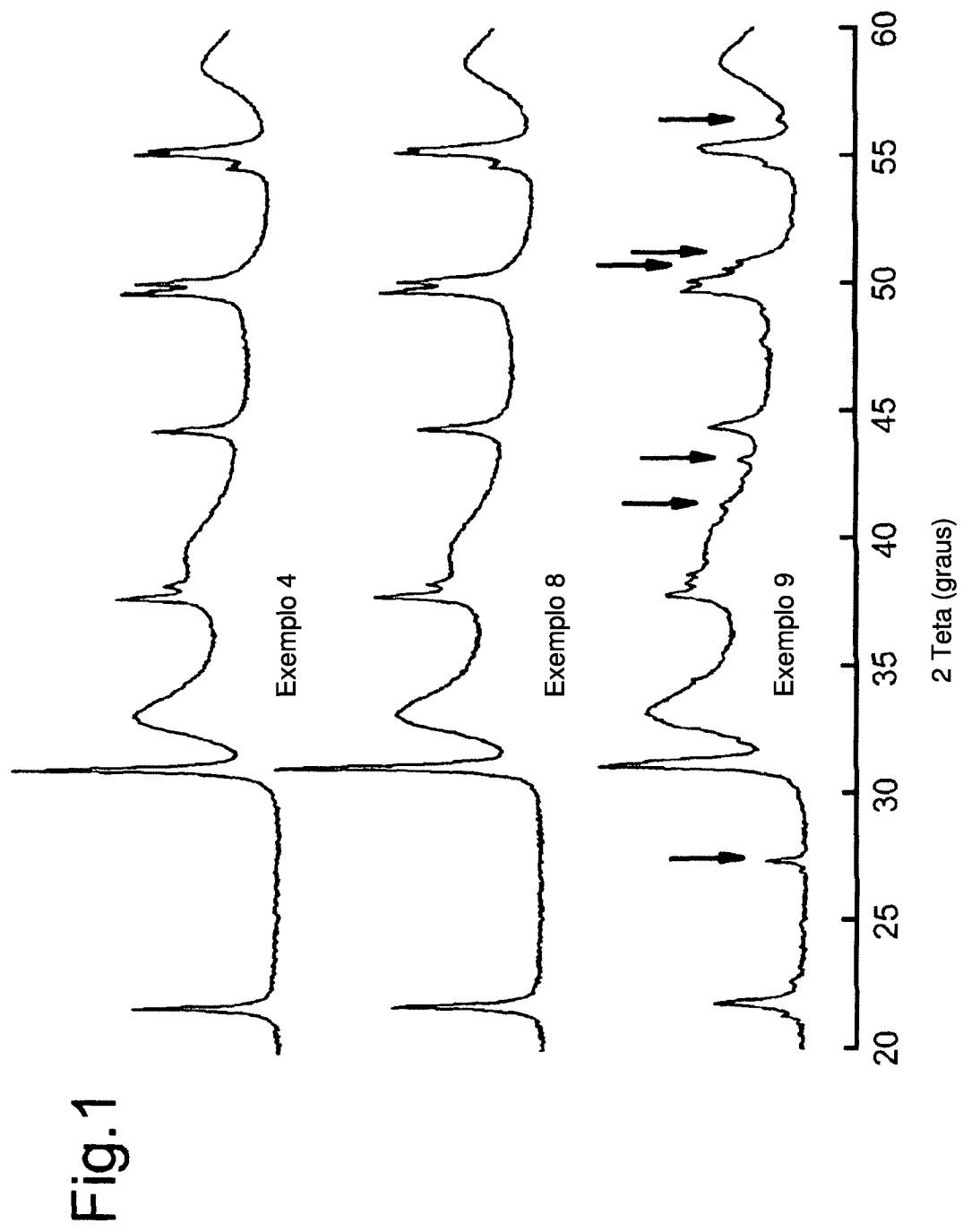
3. Processo, de acordo com a reivindicação 2, **CARACTERIZADO** por c ser o número inteiro 1, a relação d:c estar na faixa de 0:1 a 20:1 e a relação e:c estar na faixa de 1:1 a 50:1.

4. Processo, de acordo com a reivindicação 3, **CARACTERIZADO** pelo fato do composto contendo nitrogênio ser selecionado do grupo consistindo em aminas polifuncionais, piridinas e seus derivados, e compostos de amônio quaternários.

5. Processo, de acordo com a reivindicação 4, **CARACTERIZADO** pelo fato do composto contendo nitrogênio ser decilamina.

6. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 5, **CARACTERIZADO** pelo fato da corrente de alimentação resultante ser colocada em contato com o catalisador metálico a granel na presença de hidrogênio e de uma espécie contendo enxofre a uma pressão parcial de hidrogênio na faixa de 2 a 10 MPa.

7. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 6, **CARACTERIZADO** por enquanto a corrente de alimentação resultante estiver em contato com o catalisador metálico a granel na presença de hidrogênio e de uma espécie contendo enxofre, a temperatura é aumentada durante uma ou mais fases e durante cada fase a temperatura é aumentada a uma taxa na faixa de 1 a 50 °C / hora.



RESUMO

“PROCESSO PARA DAR PARTIDA EM UM PROCESSO DE HIDROTRATAMENTO UTILIZANDO UM CATALISADOR METÁLICO A GRANEL”

A presente invenção está relacionada a um processo para dar partida em um processo de hidrotratamento utilizando um catalisador metálico a granel, o referido processo compreendendo as etapas de: i) fornecer uma corrente de alimentação de hidrocarbonetos contendo menos de 100 ppm em peso de espécies contendo nitrogênio; ii) adicionar um composto contendo nitrogênio à referida corrente de alimentação de hidrocarboneto; e iii) contatar a corrente de alimentação resultante com o catalisador metálico a granel na presença de hidrogênio e de uma espécie que contém enxofre. A presente invenção também está relacionada a um processo para o hidrotratamento de uma matéria-prima de hidrocarboneto, o referido processo compreendendo as etapas de: i) fornecer uma corrente de alimentação de hidrocarbonetos contendo menos de 100 ppm em peso de espécies contendo nitrogênio; ii) adicionar um composto contendo nitrogênio à referida corrente de alimentação de hidrocarbonetos; iii) contatar a corrente de alimentação resultante com um catalisador metálico a granel na presença de hidrogênio e de uma espécie que contém enxofre; e iv), em seguida, contatar o catalisador metálico a granel resultante com a matéria-prima de hidrocarboneto na presença de hidrogênio.